

CONTAMINACION POR METALES PESADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LOS RIOS DE GUIPUZCOA

Recibido: 1989-10-02

M.J.SOLA
L.CANTON

Laboratorio de Contaminación-Departamento de Química Aplicada
Facultad de Ciencias Químicas. (U.P.V.)
Apartado 1072. 20080 San Sebastián

E.MILLAN

E.U. del Profesorado de E.G.B. (U.P.V.)
Avda. Tolosa s./n. 20009 San Sebastián

RESUMEN: Contaminación por metales pesados en sedimentos superficiales de los ríos de Guipúzcoa

Se han estudiado los niveles de Cd, Cu, Pb, Zn y Hg en sedimentos de los ríos de Guipúzcoa (España). Las muestras fueron tamizadas para obtener la fracción inferior a 63µm. Para Cd, Cu, Pb y Zn las muestras, una vez tamizadas, calcinadas y digeridas con una mezcla de ácidos (HNO₃-HCl-HF), se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica. Para el Hg se secaron las muestras al aire, fueron digeridas con una mezcla HNO₃-K₂Cr₂O₇, y para el análisis se utilizó el método de vapor en frío. La estimación del impacto ambiental por medio del índice de geoacumulación indica, en líneas generales, una contaminación escasa en los ríos Bidasoa y Oria, moderada-alta en los ríos Oyarzun y Urola, y alta-fuerte en los ríos Deba y Urumea.

Palabras clave: Metales pesados, sedimentos fluviales, índice de geoacumulación, Guipúzcoa, España.

SUMMARY: Heavy metal pollution in the river sediments of Guipúzcoa

The concentrations of several heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn and Hg) in the river sediments of Guipúzcoa were studied. Only the fine fraction in the sediments, less than 63µm, was analysed. Cd, Cu, Pb and Zn sediments samples were calcinated and digested by a strong acid mixture (HNO₃-HCl-HF). Hg samples were air-dried and digested by HNO₃-K₂Cr₂O₇ mixture. The metals were determined using A.A.S. The geoacumulation index has been calculated and the data mostly show the following pollution levels: a) low in Bidasoa and Oria rivers, b) moderate to high in Oyarzun and Urola rivers and c) high to very high in Deba and Urumea rivers.

Key words: Heavy metals, river sediments, geoacumulation index, Guipúzcoa, Spain.

LABURPENA: Metal astunen kutsadura gipuzkoako ibaietako sedimentuetan

Lan honetan zenbait metal astunek (Cd, Cu, Pb, Zn eta Hg-ek) Gipuzkoako ibaietako sedimentuetan azaltzen dituzten kontzentrazioak aztertzen dira. Sedimentuen zatiki fina (< 63 µm) bakarrik analizatu da. Cd, Cu, Pb eta Zn metalen kontzentrazioa aztertzeke erabili ziren laginak kaltzinatu ondoren, azidoen nahasketa batez (HNO₃-HCl-HF) liserituak izan ziren. Hg-ren kontzentrazioa aztertzeke erabilitako laginak airez lehortu eta HNO₃-K₂Cr₂O₇ nahasketaz liserituak izan ziren. Metalen determinazioa A.A.S. teknikaz egin zen. Geoakumulazio indizea kalkulatu da eta lortutako emaitzek kutsadura maila ezberdinak erakusten dituzte: a) baxua Bidasoa eta Oria ibaietan, b) erdiparetik handira Oiarzun eta Urola ibaietan eta c) haunditik oso handira Deba eta Urumea ibaietan.

1.- INTRODUCCION

Los metales pesados pueden presentarse en el medio ambiente debido a causas naturales y/o antropogénicas. En el medio hidrológico estos contaminantes adsorbidos, coprecipitados o unidos al material en suspensión tienden a acumularse en los sedimentos.

En los ríos no contaminados la mayor parte de estos metales aparece incorporada en las estructuras cristalinas de materiales detríticos (GIBBS, 1973). Sin embargo, en los sedimentos de ríos contaminados figura asociada a la materia orgánica, la fracción fina del sedimento, óxidos hidratados de Fe-Mn, o precipitados en forma de hidróxidos, sulfuros o carbonatos (FÖRSTNER, 1981).

Los contenidos de estos metales en los sedimentos pueden mostrar una gran variación debido a causas naturales (estiaje, inundaciones, etc...) y especialmente a la naturaleza y discontinuidad de los efluentes industriales y urbanos. Estas fluctuaciones se ven todavía más acrecentadas cuando se estudian zonas de estuario, donde las especiales características del medio (pH, salinidad, gradientes en la composición química del agua, variación de las partículas en suspensión, etc...) condiciona notablemente los niveles de estos metales en la fase sólida (SALOMONS y FÖRSTNER, 1984).

El análisis del sedimento ofrece la posibilidad de hallar los factores de enriquecimiento relativo en el medio hidrológico. Existen diversos índices que permiten calcular la acumulación de un determinado elemento en un sistema dado (Índice de Geoacumulación - MÜLLER, 1979) o incluso de varios elementos en un área establecida (Índice de Carga Contaminante I. TOMLINSON y colaboradores, 1980).

En este estudio se ha planteado analizar los metales en los sedimentos fluviales guipuzcoanos y estimar su enriquecimiento relativo con respecto a niveles de áreas no contaminadas.

2.- MATERIAL Y METODOS

2.1.- Toma de muestras y puntos de muestreo

Se tomaron muestras de sedimento superficial en seis ríos guipuzcoanos: Deba, Urola, Oria, Urumea, Oyarzun y Bidasoa. En la elección de los puntos de muestreo (Véase figura 1) se tuvo en cuenta el curso del río y la zona afectada por la marea.

Dos fueron los muestreos que se realizaron en el año 1987, el primero en Junio y el segundo en Septiembre. Los sedimentos se extrajeron del río con una draga Van Veen, siendo almacenados en botes de polietileno limpios. Una vez en el laboratorio, las muestras fueron sometidas al proceso analítico antes de 48 horas.

2.2.- Análisis de los sedimentos

Los sedimentos fueron tamizados en húmedo para obtener la fracción fina, inferior a 63 μm , secados en estufa a 110° C durante 24 horas y calcinados a 450° C para eliminar la materia orgánica.

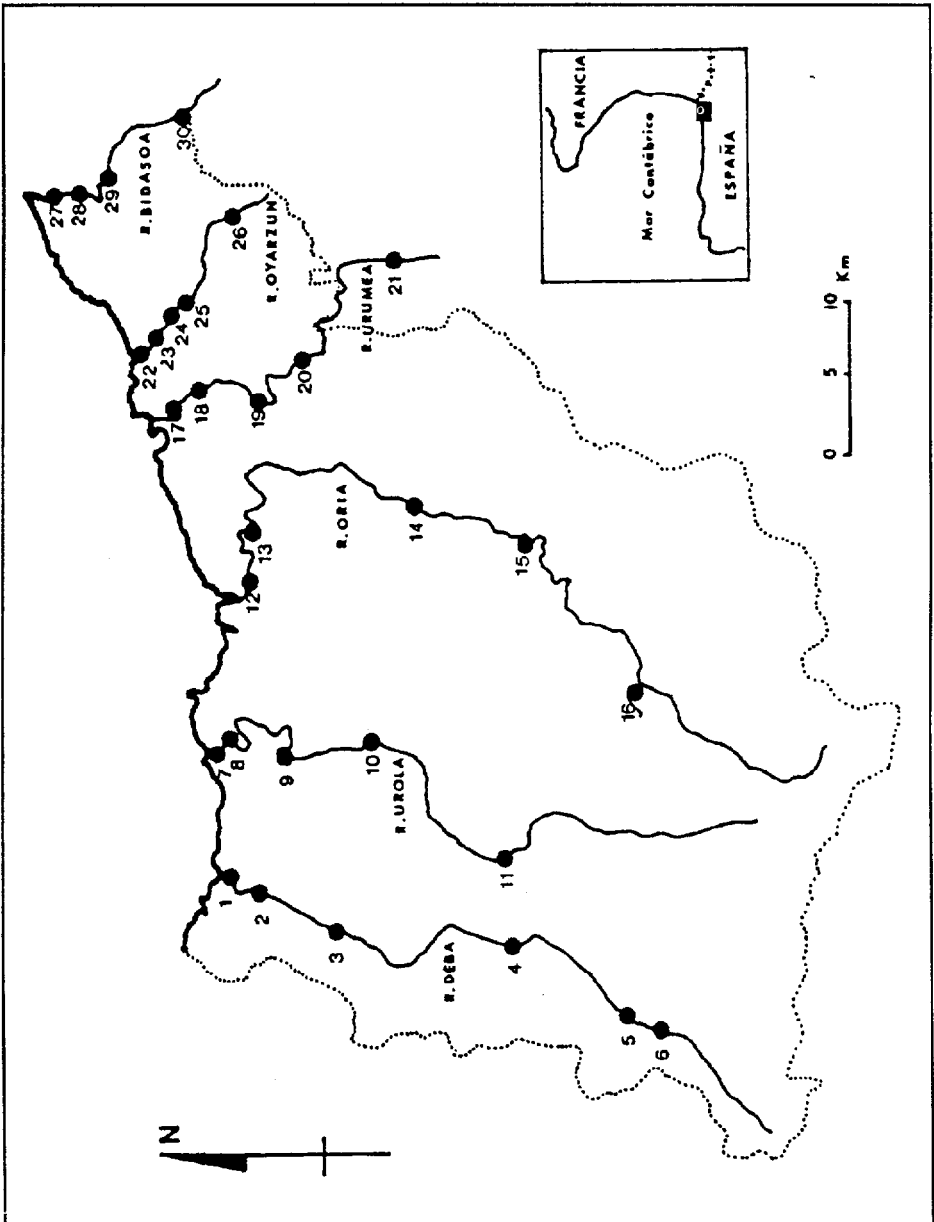


Figura 1.- Localización de los puntos de muestreo.
Location of the sampling points.

Para el análisis de mercurio, una vez tamizado el sedimento, se secaron las muestras al aire en cápsulas de plástico.

2.2.1.- Análisis de Cd, Cu, Pb y Zn

La digestión del sedimento calcinado se llevó a cabo en un reactor a presión a 120° C con una mezcla de ácidos HNO_3 - HCl - HF (5:3:1). Los ácidos utilizados fueron de calidad "Suprapur" y el agua de calidad "Milli Q".

Las soluciones obtenidas se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica en un aparato Perkin-Elmer 2380 con un mechero de aire acetileno o con cámara de grafito, provista de un programador HGA-500, en función de los niveles de metales existentes en las distintas soluciones.

2.2.2.- Análisis de Hg

Una vez seco el sedimento se procedió a una digestión ácida de las muestras. Se emplearon tres mezclas distintas y se eligió la de HNO_3 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tras contrastar con material de referencia, sedimentos BCR 142 y BCR 143, proporcionado por el Bureau Communitie Reference (SOLA, 1989).

La determinación de mercurio se realizó por el método de vapor en frío utilizando una solución reductora de cloruro de estaño (FLOYD y SOMMERS, 1975).

3.- RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.- Metales en el sedimento

La concentración de los metales, expresada en mg kg^{-1} , hallada en la fracción inferior a $63 \mu\text{m}$ en los sedimentos de los ríos guipuzcoanos aparece en la Tabla 1. Los datos que figuran en dicha tabla corresponden a la media de los valores obtenidos en los muestreos de Junio y Septiembre de 1987.

Los valores de Cd encontrados son del orden o superiores a los que HUYNH y colaboradores (1988) obtienen en el Ródano; pero inferiores a los encontrados en el Rhin, 20 mg kg^{-1} , por SALOMONS y FÖRSTNER (1984).

RAURET y colaboradores (1988) en el estudio de sedimentos en el río Tenes (Cataluña) encuentran valores de Cu desde 40 mg kg^{-1} (zona no contaminada) a 1556 mg kg^{-1} (zona contaminada). Los valores obtenidos en este trabajo son inferiores al anteriormente considerado como zona contaminada, a excepción del punto final del río Urumea. En éste el valor alcanzado, 12000 mg kg^{-1} , sólo es posible compararlo con el de zonas sometidas a minería, como ocurre en el Sudeste de Inglaterra (THORTON y WEBB, 1975) y en Alemania (BAUMANN, 1984).

En Hg los valores hallados son inferiores a 4 mg kg^{-1} , a excepción de los encontrados en los puntos 18 y 19 de muestreo (19.85 y 62.35 mg kg^{-1} respectivamente). El valor más alto, próximo a vertidos de una industria cloro-álcali, es superior al dado por FIGUERES y colaboradores (1985), comparable al de TURNEY (1971) e inferior al encontrado por SHAW y colaboradores (1988) en el sedimento a la salida del canal de vertidos de una fábrica de esas características en la India.

Tabla 1.- Concentración de metales (mg kg^{-1} peso seco) en la fracción inferior a $63 \mu\text{m}$ de los sedimentos en los ríos de Guipúzcoa.

Cuenca	Puntos de muestreo	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Deba	1	6.2	335	0.17	185	2950
	2	8.1	520	0.44	175	3950
	3	6.6	650	0.68	245	4600
	4	5.7	610	1.92	180	7900
	5	1.5	905	0.46	190	7300
	6	0.2	30	0.05	45	135
Urola	7	1.3	125	0.11	165	505
	8	0.9	135	0.05	90	725
	9	1.2	175	-	160	820
	10	1.8	240	0.82	200	970
	11	4.8	200	1.10	220	2100
Oria	12	0.6	100	0.47	80	350
	13	0.4	100	0.18	80	315
	14	0.4	75	0.97	50	220
	15	1.4	160	1.37	165	935
	16	0.3	40	0.11	70	360
Urumea	17	7.9	13000	3.80	6700	57500
	18	1.7	235	19.85	410	1950
	19	1.5	680	62.35	830	1450
	20	2.9	110	0.15	1200	2800
	21	1.7	85	N.D.	1750	1200
Oyarzun	22	2.0	160	0.85	205	810
	23	2.4	195	0.85	270	1000
	24	1.3	60	0.25	150	585
	25	1.6	45	0.21	195	1465
	26	9.3	140	-	475	5250
Bidasoa	27	0.3	45	-	95	75
	28	0.7	55	0.05	80	185
	29	0.9	90	0.05	130	390
	30	1.2	110	0.30	340	910

Para el Pb, a excepción de la cuenca del Urumea, todos los valores son inferiores a 500 mg kg^{-1} . RAURET y colaboradores consideran zona contaminada a una donde el valor es de 1555 mg kg^{-1} . Esta cifra es superada por dos de los puntos de muestreo, uno en la desembocadura y otro en cabecera. En la cabecera del río Urumea existió durante siglos una explotación minera de galena (Diputación Foral de Guipúzcoa, 1990) que condiciona los niveles actuales de metales en los sedimentos fluviales. Estas explotaciones mineras

son la causa de los altos valores de plomo en sedimento encontrados en otros países (MORIARTY y colaboradores, 1982; BAUMANN, 1984).

Los niveles de metales más altos encontrados corresponden al Zn, especialmente en el Deba (salvo en la zona de cabecera) y al Urumea, donde de nuevo el punto final da el valor máximo; siendo incluso superior a los encontrados en otros ríos contaminados (SCHNEIDER, 1976; BAUMANN, 1984).

3.2.- Impacto ambiental

La estimación del impacto ambiental, por estos metales pesados, en los sedimentos fluviales se ha realizado con el Índice de Geoacumulación de MÜLLER (1979). Este índice se calcula a partir de la fórmula

$$IGeo = \log_2 C_n / 1.5 B_n$$

Tabla 2.- Índices de geoacumulación y clases, entre paréntesis, en los sedimentos de los ríos estudiados

Cuenca	Puntos de muestreo	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Deba	1	4.2 (5)	2.3 (3)	< 0 (0)	2.6 (3)	4.4 (5)
	2	4.6 (5)	2.9 (3)	0.7 (1)	2.5 (3)	4.8 (5)
	3	4.3 (5)	3.3 (4)	1.3 (2)	3.0 (3)	5.0 (5)
	4	4.1 (5)	3.2 (4)	2.8 (3)	2.6 (3)	5.8 (6)
	5	2.2 (3)	3.7 (4)	0.8 (1)	2.7 (3)	5.7 (6)
	6	< 0 (0)	< 0 (0)	< 0 (0)	0.6 (1)	< 0 (0)
Urola	7	2.0 (2)	0.9 (1)	< 0 (0)	2.5 (3)	1.8 (2)
	8	1.4 (2)	1.0 (1)	< 0 (0)	1.6 (2)	2.3 (3)
	9	1.9 (2)	1.4 (2)	-	2.4 (3)	2.5 (3)
	10	2.4 (3)	1.8 (2)	1.6 (2)	2.7 (3)	2.8 (3)
	11	3.9 (4)	1.6 (2)	2.0 (2)	2.9 (3)	3.9 (4)
Oria	12	0.9 (1)	0.6 (1)	0.8 (1)	1.4 (2)	1.3 (2)
	13	0.3 (1)	0.6 (1)	< 0 (0)	1.4 (2)	1.2 (2)
	14	0.3 (1)	0.2 (1)	1.8 (2)	0.7 (1)	0.6 (1)
	15	2.1 (3)	1.2 (2)	2.3 (3)	2.5 (3)	2.7 (3)
	16	< 0 (0)	< 0 (0)	< 0 (0)	1.2 (2)	1.3 (2)
Urumea	17	4.6 (5)	7.6 (6)	3.8 (4)	7.8 (6)	8.6 (6)
	18	2.4 (3)	1.8 (2)	6.2 (6)	3.8 (4)	3.8 (4)
	19	2.2 (3)	3.3 (4)	7.9 (6)	4.8 (5)	3.3 (4)
	20	3.1 (4)	0.7 (1)	< 0 (0)	5.3 (6)	4.3 (5)
	21	2.4 (3)	0.3 (1)	-	5.9 (6)	3.1 (4)
Oyarzun	22	2.6 (3)	1.2 (2)	1.7 (2)	2.8 (3)	2.5 (3)
	23	2.9 (3)	1.5 (2)	1.7 (2)	3.2 (4)	2.8 (3)
	24	2.0 (2)	< 0 (0)	< 0 (0)	2.3 (3)	2.0 (2)
	25	2.3 (3)	< 0 (0)	< 0 (0)	2.7 (3)	3.4 (4)
	26	4.8 (5)	1.1 (2)	-	4.0 (4)	5.2 (6)
Bidasoa	27	< 0 (0)	< 0 (0)	-	1.7 (2)	< 0 (0)
	28	1.1 (2)	< 0 (0)	< 0 (0)	1.4 (2)	0.4 (1)
	29	1.4 (2)	0.4 (1)	< 0 (0)	2.1 (3)	1.5 (2)
	30	1.9 (2)	0.7 (1)	0.2 (1)	3.5 (4)	2.7 (3)

siendo: C_n la concentración del metal n en el sedimento, B_n la concentración del valor de fondo del metal n y 1.5 un factor de corrección de efectos litogénicos. Con este índice se obtiene una escala de siete grados, desde la clase cero (sedimentos no contaminados) hasta la clase 6 (sedimentos fuertemente contaminados).

Los valores de fondo se han tomado de los datos por TUREKIAN y WEDEPOHL (1961) en pizarras sedimentarias para Zn (95 mg kg^{-1}), Cu (45 mg kg^{-1}), Pb (20 mg kg^{-1}) y Cd (0.22 mg kg^{-1}). Los índices de geoacumulación para el Hg se han calculado tomando el valor de fondo de 0.18 mg kg^{-1} reseñado por MAROWSKI y WEDEPOHL (1971).

En la Tabla 2 se recogen los índices de geoacumulación y las clases de los cinco metales estudiados en los distintos puntos de muestreo. Índices de geoacumulación de las clases 5 y 6 han sido encontrados en el río Elba (MÜLLER, 1980)

De la observación de estos índices, en líneas generales, se deduce: a) una contaminación nula o escasa en el Bidasoa y Oria, b) moderada-alta en Oyarzun y Urola y c) alta-fuerte en Urumea y Deba. En algunos casos esta contaminación está muy localizada, como sucede con el Hg en el río Urumea. En otros casos está prácticamente extendida en toda la cuenca, como ocurre con el Cd y Zn en el Deba y Pb y Zn en el Urumea. Mientras que el caso del Urumea las razones son de origen litogénico en otras ocasiones, río Deba, las causas que originan esta contaminación son los vertidos antropogénicos al río.

AGRADECIMIENTOS

A la Excma. Diputación Foral de Guipúzcoa por la financiación del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- BAUMANN, A. (1984). Extreme heavy metal concentrations in sediments of the Oker-a river draining an old mining and smelting area in the Harz Mountains, Germany. En *Environmental Impacts of Smelters* (J.O. Nriagu, ed.) pp 573-591. John Wiley & Sons, New York.
- Diputación Foral de Guipúzcoa (1990): "Impacto ambiental de las explotaciones mineras en los valles de los ríos Urumea y Oiartzun" San Sebastián.
- FIGUERES, G.; MARTIN, J.M.; MEYBECK, M. & SEYLER, P. (1985). A comparative study of mercury contamination in the Tagus Estuary (Portugal) and Major French Estuaries (Gironde, Loire, Rhône). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 20, 183-203.
- FLOYD, M.; SOMMERS, L.E. (1975). Determination of total mercury in soils and sediments. *J. Environ. Qual.*, 4, 3, 323-325.
- FÖRSTNER, U. (1981). Metal transfer between solid and aqueous phases. En *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, pp. 197-269. Springer-Verlag, Berlin.

- GIBBS, R.J. (1973). Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, 180, 71-73.
- HUYNH-NGOC, L.; WHITEHEAD, N.E. & OREGIONI, B. (1988). Cadmium in Rhône River. *Water Research*, 22 (5), 571-576.
- MAROWSKY, G. & WEDEPOHL, K.H. (1971). General trends in the behaviour of Cd, Hg, Tl and Bi in some major rocks forming processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 1255-1267.
- MORIARTY, F.; BULL, K.R.; HANSON, H.M. & FREESTONE, P. (1982). The distribution of lead, zinc and cadmium in sediments of an ore-enriched lotic system, the River Ecclesbourne, Derbyshire. *Environ. Pollut. B*, 4, 45-68.
- MÜLLER, G. (1979). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit (1971). *Umschau*, 79, 778-783.
- MÜLLER, G. (1980). Schwermetalle in den sedimenten der Elbe bei Stade. *Naturwiss*, 67, 560. Citado por SALOMONS & FÖSTNER (1984).
- RAURET, G.; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F. & CASASSAS, E. (1988). Determination and speciation of copper and lead in sediments of a mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain). *Water Research*, 22 (4), 449-455.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- SCHNEIDER, W. (1976). *Geochemie und Hydrochemie des Flußgebietes der Diemel*. Unpubl. Dr. Thesis, Univ. Bochum/Germany. Citado por FÖSTNER & WITMANN (1981).
- SHAW, B.P.; SAHU, A.; CHAUDHURI, S.B. & PANIGRAHI, A.K. (1988). Mercury in the Rushikalya River Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 19 (5), 233-234.
- SOLA, M.J. (1989). *Metales pesados en sedimentos superficiales de los rios guipuzcoanos*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas. U.P.V., San Sebastián.
- THORTON, I. & WEBB, J.S. (1975). Trace elements in soils and surface waters contaminated by past metalliferous mining in parts of England. En *Trace Substances in Environmental Health*. Hemphill, D.D. (ed.), Vol. IX, Columbia, Miss: Univ. Missouri, pp77-78.
- TOMLINSON, D.L.; WILSON, J.G.; HARRIS, C.R. & JEFFREY, D.W. (1980). Problems in the assesment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgo Meeresunters*, 33, 566-575.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPHOL, K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72, 175-192.
- TURNER, W.G. (1971). Mercury pollution. Michigan's action program. *J.W.P.C.F.*, 43, 1.427-1.438.